

Compatibilidad de Betunes Modificados con SBS: Influencia de la Estructura del Betún

I. Aguirre de Carcer, M.T. Viñas, M. Sánchez-Cabezudo, R.M. Masegosa,
E.U.I.T. Aeronáutica, Universidad Politécnica de Madrid (España)

C. Salom, M. G. Prolongo,
E.T.S.I. Aeronáuticos, Universidad Politécnica de Madrid (España)

A. Páez, M. Ayala
Repsol CTR 28931 Móstoles Madrid (España)

RESUMEN

El presente trabajo se centra en el estudio de la influencia de la estructura/composición del betún sobre la compatibilidad del sistema betún/SBS. Cuatro betunes denominados A17, A570, M18 y M172, provenientes de dos crudos distintos han sido seleccionados, y sus mezclas han sido utilizadas para preparar betunes modificados con contenidos de SBS respecto al betún del 3% en peso. Con objeto de establecer las prestaciones de los betunes modificados se han realizado medidas de viscosidad, penetración y temperatura de reblandecimiento en función del tiempo de almacenamiento a temperaturas elevadas. Finalmente la estabilidad de los sistemas modificados se discute en términos de la estructura y composición de los betunes utilizados en su preparación.

PALABRAS CLAVE: Betún modificado, SBS, estabilidad.

1. INTRODUCCIÓN

Los betunes modificados con polímeros (BMP) se emplean ampliamente en la pavimentación de carreteras con tráfico intenso o con temperaturas extremas. En términos generales, los asfaltos modificados con polímero mejoran sus propiedades, aumentando la resistencia a la deformación permanente a temperaturas relativamente elevadas sin que esto suponga el deterioro de sus propiedades a bajas temperaturas. Todos los BMP comerciales, denominados compatibles, son heterogéneos a escala microscópica, aunque la inspección de los mismos a simple vista indique homogeneidad. La morfología de dichos sistemas se corresponde con una fase rica en polímero, constituida por el polímero hinchado en los componentes aromáticos ligeros del betún, dispersa en una fase enriquecida en asfaltenos sólidos. Uno de los polímeros más utilizados en la fabricación de BMP es el copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS). La naturaleza bifásica de estos sistemas es la clave de la mejora en sus propiedades al ser comparados con el betún puro.

En la literatura existen numerosos trabajos dedicados a investigar la estabilidad y la morfología de sistemas BMP [1-3], sin embargo son escasos los estudios dedicados a establecer la influencia de la estructura del betún sobre la compatibilidad de los mismos [3]. Por esta razón en el presente trabajo se analizará la influencia del tipo de betún utilizado en la fabricación de betunes modificados con SBS. Se han utilizado cuatro

betunes denominados arabia (A) y maya (M) de diferente procedencia, A17, A570, M18 y M172 que convenientemente mezclados se utilizaran como base para la preparación de las mezclas con SBS. La concentración de polímero se ha fijado en 3% en peso respecto al betún, utilizándose azufre como agente vulcanizador para aumentar la compatibilidad del sistema. La estabilidad y las propiedades físicas: viscosidad, penetración y temperatura de reblandecimiento, han sido determinadas en función del tiempo de almacenamiento a elevada temperatura. Los resultados obtenidos serán analizados en función de la estructura y composición de los betunes utilizados.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

La Figura 1 muestra el procedimiento establecido en la preparación de los betunes para la obtención de betunes modificados a partir de los betunes originales, A17, A570, M18 y M172 suministrados por REPSOL.

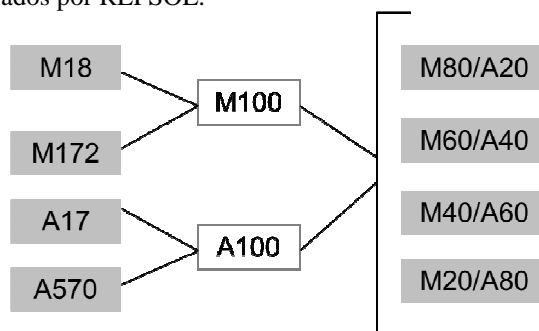


Fig. 1. Procedimiento seguido en la preparación de los betunes utilizados

Para clarificar la nomenclatura utilizada se indica que el número que acompaña a los betunes originales corresponde con el valor de la penetración, por tanto A17, hace referencia a un betún de origen arabia que tiene un valor de la penetración de 17 dmm. Los betunes nombrados con las siglas M//A indican con cifras el contenido de betún M100 y A100 utilizado en su preparación; así, un betún M20/A80 se corresponde con el preparado con un 20% en peso de betún M100 y un 80% en peso de betún A100. Las propiedades físicas tales como, viscosidad, penetración y temperatura de reblandecimiento de los betunes aparecen citadas en Tabla 1. Como se puede observar todos los betunes utilizados en las preparaciones con SBS, M100, M80/A20, M60/A40, M40/A60, M20/A80 y A100, tienen parecidos valores de la penetración y del punto de reblandecimiento y varían significativamente en los valores de la viscosidad.

El SBS utilizado, denominado comercialmente calprene 411, es un copolímero en estrella que contiene el 30% en peso de estireno y el 70 % en peso de butadieno con un peso molecular promedio en peso $M_w = 3 \cdot 10^3$, de acuerdo con el suministrador. El azufre utilizado es comercial y ha sido suministrado por REPSOL.

2.2 Preparación de las muestras

Las mezclas betún-SBS han sido preparadas utilizando un agitador de alta cizalla. El tamaño de cada muestra ha sido de 500g y la temperatura de preparación 190°C. Una vez que el betún adquiría la apariencia de un fluido, el SBS era añadido lentamente

hasta alcanzar un contenido del 3% en peso respecto al betún manteniendo la agitación a 5000 rpm durante 5.5 horas. A continuación se procedía a adicionar una mezcla azufre + ZnO para producir la vulcanización parcial de los dobles enlaces de los bloques de butadieno presentes en la estructura del SBS. Esta operación se prolongaba durante 30 min manteniendo el mismo nivel de agitación. La concentración de azufre en cada caso ha sido 0.05% en peso respecto al betún, manteniéndose S/ZnO=1.5 en todos los casos.

Betún	Penetración ^a 25 °C; 0.1 mm	Punto de reblandecimiento ^b (°C)	Viscosidad ^c (135 °C; Pa·s)
M172	172	44	0.22
M18	18	66	1.65
A17	17	61	1.02
A570	570	30	0.96
A100	100	45	0.27
M100	100	44	0.35
M80/A20	104	45	0.31
M60/A40	104	45	0.30
M40/A60	103	44	0.29
M20/A80	103	45	0.28

^aEN 1426; ^bEN 1427; ^cEN 12595:2007

Tabla 1. Propiedades físicas de los betunes utilizados

2.2 Métodos de análisis y estabilidad

Tanto los betunes de base como los betunes modificados con SBS han sido caracterizados mediante los siguientes ensayos: penetración (EN1426), punto de reblandecimiento (EN1427) y viscosidad (EN12595:2007). Las medidas de viscosidad se han realizado en un viscosímetro Brookfield, modelo RVD-III a T=135°C. Los ensayos de estabilidad se han llevado a cabo en tubos metálicos de 32mm de diámetro y 160mm de altura rellenos con las mezclas betún-SBS vulcanizadas. Una vez transcurridas 72 horas en posición vertical a T=160°C, cada una de los tubos se enfriaba en la nevera y se procedía a extraer la muestra mediante el pelado del tubo. Cada muestra era cortada en frío obteniéndose tres secciones equivalentes, determinándose posteriormente las temperaturas de reblandecimiento de las secciones superior e inferior. Las micrografías de fluorescencia fueron obtenidas a temperatura ambiente con un microscopio Leika modelo DM1000 utilizando una longitud de onda de excitación en el intervalo de 390-490 nm y una magnificación 100x.

3. RESULTADOS

3.1 Caracterización del betún

El modelo más aplicado para representar la estructura del betún es el modelo coloidal [4]. Según este modelo el betún es un coloide constituido por micelas sólidas formadas por asfaltenos peptizados por resinas, dispersas en una matriz malténica constituida fundamentalmente por saturados y aromáticos. Con el fin de evaluar los contenidos de las cuatro fracciones constituyentes del betún, saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, se ha realizado el fraccionamiento SARA y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 2. Como se puede observar los betunes de origen maya poseen un

contenido de asfaltenos superior al de los betunes arabia, al mismo tiempo que muestran un contenido de aromáticos más bajo. Al analizar la compatibilidad con el SBS esta circunstancia es negativa, dado que el polímero añadido al betún interacciona principalmente con los aromáticos presentes en la matriz malténica hinchándose, hasta alcanzar un grado de hinchamiento de equilibrio que depende de la estructura del polímero, de la concentración y de la temperatura. Esta situación provoca que la matriz malténica en contacto con el polímero hinchado se enriquezca en asfaltenos peptizados y por tanto se espera que un betún sea más compatible con el polímero cuanto mayor sea su contenido de aromáticos y más bajo el contenido de asfaltenos.

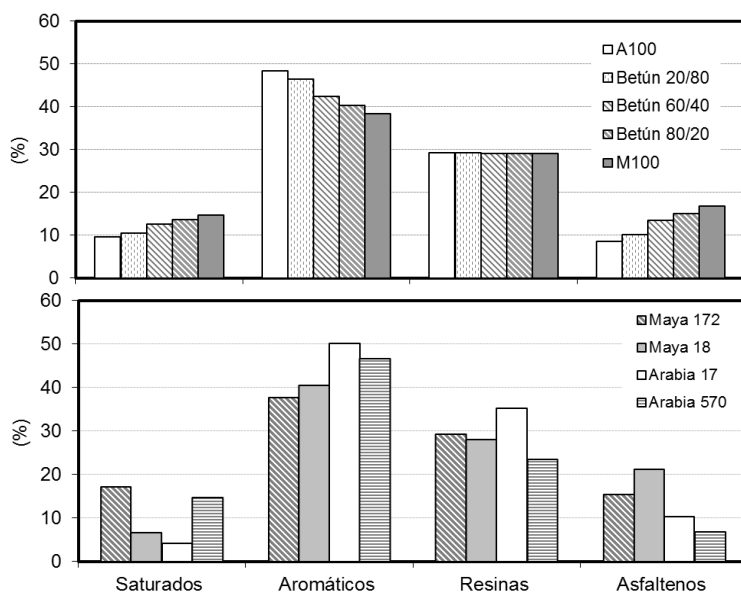


Fig 2. Fraccionamiento SARA para los betunes maya, arabia y sus mezclas

En la Figura 2 es posible apreciar un cambio gradual en la relación aromáticos/asfaltenos que disminuye al pasar del betún A100 al M100. Esta circunstancia permite analizar la influencia de la estructura del betún en la compatibilidad de los sistemas betún-SBS que será discutida en el próximo apartado.

3.2 Sistemas betún-SBS

Las mezclas betún-SBS fueron caracterizadas y sus propiedades físicas se encuentran recogidas en la Tabla 2. La Figura 3 aporta los resultados de los ensayos de estabilidad realizados en estos sistemas. En la Tabla 2 no aparecen los valores para el betún M100 dado que durante el proceso de mezclado con el SBS se produjo la gelificación de la mezcla lo que impidió su preparación. Por otro lado, los resultados mostrados permiten observar que el enriquecimiento de las mezclas en betún maya provoca un endurecimiento de las mezclas betún-SBS que presentan valores más bajos de la penetración, al mismo tiempo que provoca un aumento notable de la viscosidad y de la temperatura de reblandecimiento, estos factores repercuten negativamente en la puesta en servicio de este tipo de betunes modificados.

Betún	Penetración 25 °C; 0.1 mm	Punto de reblandecimiento (°C)	Viscosidad (135 °C; Pa·s)
A100	75	62	0.986
M20/A80	73	60	1.065
M40/A60	71	61	1.180
M60/A40	64	66	1.280
M80/A20	60	76	1.637

Tabla 3. Propiedades físicas de las mezclas betún-SBS

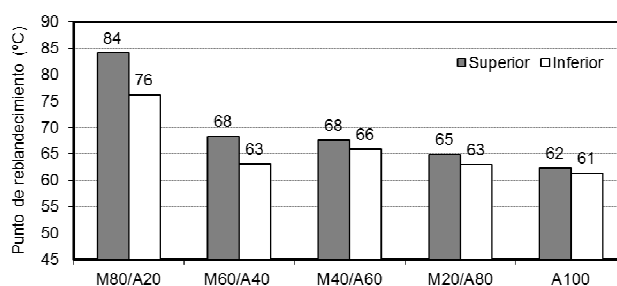


Fig. 3. Temperaturas de reblandecimiento de las secciones superior e inferior obtenidos en los ensayos de estabilidad de las muestras betún-SBS

Como ha sido comentado anteriormente los sistemas betún-polímero son generalmente heterogéneos a nivel microscópico observándose la coexistencia de una fase enriquecida en polímero, y constituida por el polímero hinchado en los componentes aromáticos del betún, y una fase enriquecida en asfaltenos sólidos. Para interpretar los resultados de la Figura 3 hay que tener en cuenta que al realizar el ensayo de estabilidad y debido a la diferencia de densidades de las fases coexistentes, se favorece la separación de ambas por migración de la fase enriquecida en polímero, menos densa, hacia la parte superior de la muestra ensayada, quedando la fase enriquecida en asfaltenos y más densa depositada en la parte inferior. Una muestra betún-SBS se considera compatible cuando la diferencia en las temperaturas de reblandecimiento de la parte superior e inferior no supera los cinco grados. La Figura 3 muestra como el enriquecimiento del betún en componente maya implica la separación de ambas fases y por tanto la incompatibilidad de la mezcla. En realidad, los sistemas que se pueden considerar claramente compatibles son aquellos en los que el betún maya no supera un 40% en peso de contenido. Con el 60% en peso de contenido en betún maya el sistema betún-SBS se encuentra en el límite de compatibilidad y para un contenido del 80% en peso el sistema es claramente incompatible.

Estos resultados han sido confirmados por microscopía de fluorescencia y la Figura 4 muestra las micrografías obtenidas para los sistemas A100/SBS y M80/A20/SBS obtenidas a distintos tiempos de almacenamiento a $T=160^{\circ}\text{C}$. Según se puede apreciar las micrografías para el sistema A100/SBS muestran en todos los casos la homogeneidad correspondiente a la dispersión uniforme del polímero hinchado en la fase malténica, por el contrario en el caso del sistema M80/A20/SBS es posible

distinguir la coexistencia de dos entornos, los más claros se corresponden con el polímero hinchado en componentes aromáticos, mientras que los más oscuros representan a la fase malténica enriquecida en asfaltenos.

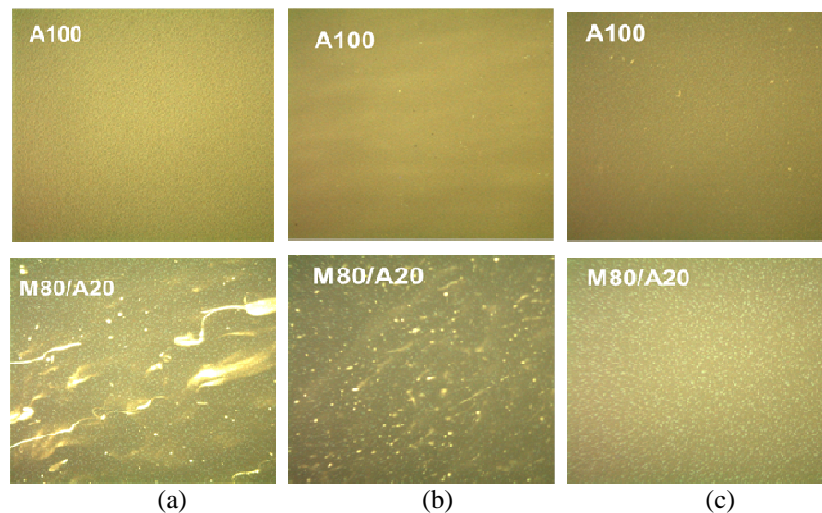


Fig 4. Micrografías de los sistemas A100/SBS y M80/A20/SBS después de ser almacenadas a $T=160^{\circ}\text{C}$. (a) $t=6\text{h}$; (b) $t=30\text{h}$; (c) $t=72\text{h}$

3. CONCLUSIONES

Se han preparado diferentes betunes modificados con un 3% en peso de SBS utilizando azufre como agente de vulcanizado con el fin de conseguir una mejor compatibilidad de los sistemas. Los betunes elegidos denominados maya y arabia diferían principalmente en el contenido de asfaltenos y aromáticos. En el trabajo ha quedado demostrada la influencia de la relación aromáticos/asfaltenos como factor determinante para asegurar la compatibilidad del SBS con el betún. Los betunes maya con una relación aromáticos/asfaltenos menor que la correspondiente a los betunes arabia, provocan la desestabilización de los betunes modificados con SBS cuando el contenido de los mismos en el betún supera el 60% en peso.

REFERENCIAS

1. CHEN J.S., Y HUANG C.C. (2007) Fundamental characterization of SBS-modified asphalt mixed with sulphur. *J. Appl Polym Sci.*, 103, pp. 2817-252.
2. YILDIRIM Y. (2007) Polymer modified asphalt binders. *Construction and Building*, 21, pp.66-72.
3. LARSEN D.O., ALESSANDRINI J.L. BOSCH A. Y CORTIZO M.S. (2009) Micro-structural and rheological characteristics of SBS-asphalt blends during their manufacturing. *Construction and Building* 23, pp. 2769-2774.
4. LESUEUR D. (2009) The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Advances in Colloid and Interface Science* 145, pp. 42-82